


Abstract For JP 54-37907  
English Equivalent  
US 3,983,298

**PRESSUREESENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION**

**Patent number:** JP51127132  
**Publication date:** 1976-11-05  
**Inventor:** JIEEMUZU RICHIIYAADO HAAN; JIEEMUZU  
ANDORIYUU BARENDAA  
**Applicant:** DOW CORNING  
**Classification:**  
- international: C08L83/00; C09J3/16; C09J7/02  
- european: C09J7/02F; C09J183/04  
**Application number:** JP19760043473 19760416  
**Priority number(s):** US19750569256 19750418

**Also published as:**

 US3983298 (A1)  
GB1540285 (A)  
FR2307860 (A1)  
DE2616672 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP51127132  
Abstract of corresponding document: **US3983298**

Curable polyorganosiloxane compositions are obtained from mixtures of a vinyl endblocked polydiorganosiloxane having a viscosity of from 20,000 to 100,000 centipoises, a benzene soluble resin copolymer of R<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub> units and SiO<sub>4/2</sub> units, AN ORGANOPOLYSILOXANE HAVING SILICON BONDED HYDROGEN ATOMS AND A PLATINUM CATALYST. The cured compositions are useful as pressure sensitive adhesives having high tack, good adhesive strength, and an exceptional resistance to creep, even at elevated temperatures.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公告

## ⑯ 特 許 公 報 (B2)

昭54-37907

⑰ Int.Cl.<sup>2</sup>

識別記号

⑱ 日本分類

庁内整理番号 ⑲ ⑳ 公告 昭和54年(1979)11月17日

C 08 L 83/04  
C 09 J 3/16

CEJ

25(1)D 81  
24(5)B 528  
24(5)C 127167-4J  
6613-4J

発明の数 3

(全 14 頁)

1

2

㉑ 感圧接着剤組成物

㉒ 特 願 昭 51-43473

㉓ 出 願 昭 51(1976)4月16日

公 開 昭 51-127132

㉔ 昭 51(1976)11月5日

優先権主張 ㉕ 1975年4月18日 ㉖ 米国  
(US) ㉗ 569256㉘ 発 明 者 ジェームズ・リチャード・ハーン  
アメリカ合衆国ミシガン州ミッド  
ランド・イースト・ステュワート・  
ロード3086同 ジェームズ・アンドリュー・バレン  
ダー  
アメリカ合衆国ミシガン州フリー  
ランド・ピアース8989㉙ 出 願 人 ダウ・コーニング・コーポレーシ  
ョン  
アメリカ合衆国ミシガン州ミッド  
ランド

㉚ 代 理 人 弁理士 浅村皓 外3名

㉛ 引用文献

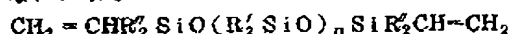
特 開 昭 50-43494

特 開 昭 51-26399

㉜ 特許請求の範囲

1 (a)  $R_3SiO_{1/2}$  単位および  $SiO_{4/2}$  単位 (但し R は 6 個より多くない炭素原子を含有する一価の炭化水素基である) から本質的になり、そこには  $SiO_{4/2}$  単位ごとに 0.6 ないし 0.9 (0.6 および 0.9 を含む) の  $R_3SiO_{1/2}$  単位があり、(a) 中の全 R 基の少なくとも 95% はメチルでありそしてオレフィン系不飽和基を有する (a) 中の R 基の総数は (a) 中の全 R 基の 0.5% よりも多くなく、望ましくは零% である 60 ないし 80 重量% の固体の、ベンゼンに可溶性の樹脂コポリマー、

(b) 40 ないし 50 重量% の本質的に環状構造のない平均式



(但し R' はメチル、エチル、プロピル、およびフェニルから成る群から選択され、全 R' 基の少なくとも 95% はメチルであり、R' は上に定義される何れかの R' でありそして n は 25 に於いてポリオルガノシロキサン (b) の粘度が 20000 ないし 100000 センチポイズの値を有するような平均値を有する) のポリオルガノシロキサンで、(a) と (b) の合計は 100 重量部である、

(c) (a) と (b) の混合物と相溶性でありそして平均的単位式  $R''_a H_b SiO_{4-a-b}$  (但し R'' は上に

に定義した R' 基の何れかであり、a は 1.00 ないし 2.00 より少ない値を有し、b は 0.05 ないし 1.00 の値を有し、a と b の合計は 1.10 ないし 3.00 より少なく、(c) の一分子につき珪素結合水素原子が平均して 2 個以上存在し、珪素結合水素原子を一つ以上有する珪素原子は存在しない) を有するオルガノポリシロキサンのある量でそして存在する (c) の量は (a) と (b) の合計中のオレフィン系不飽和基のそれぞれに対して 1.0 ないし 2.00 の珪素結合水素原子を提供するのに十分であるおよび、

(d) (a)、(b) および (c) を組合わせた重量の百万重量部ごとに對し少なくとも 0.1 重量部の白金を与えるのに十分な量の白金含有触媒、

30 から本質的になる成分を混合することによつて得られることを特徴とする感圧接着剤としての用途に適した組成物。

2 (a)  $R_3SiO_{1/2}$  単位および  $SiO_{4/2}$  単位 (但し R は 6 個より多くない炭素原子を含有する一価の炭化水素基である) から本質的になり、そこには  $SiO_{4/2}$  単位ごとに 0.6 ないし 0.9 (0.6 および 0.9 を含む) の  $R_3SiO_{1/2}$  単位が

(2)

特公 昭54-37907

3

- あり、(a)中の全R基の少なくとも95%はメチルでありそしてオレフィン系不飽和基を有する
- (a)中のR基の総数は(a)中の全R基の0.5%よりも多くなく、望ましくは零%である5.0ないし6.0重量%の固体の、ベンゼンに可溶性の樹脂コポリマー、
- (b) 4.0ないし5.0重量%の本質的に環状構造のない平均式
- $$\text{CH}_2=\text{CHR}'_2\text{SiO}(\text{R}'_2\text{SiO})_n\text{SiR}'_2\text{CH}=\text{CH}_2$$
- (但しR'はメチル、エチル、プロピル、およびフェニルから成る群から選択され、全R'基の少なくとも95%はメチルであり、R'は上に定義される何れかのR'でありそしてnは25においてポリジオルガノシロキサン(b)の粘度が20000ないし100000センチポイズの値を有するような平均値を有する)のポリジオルガノシロキサンで、(a)と(b)の合計は100重量部である、
- (c) (a)と(b)の混合物と相溶性でありそして平均的単位式  $\frac{\text{R}'''\text{H}_b\text{SiO}_{4-a-b}}{2}$  (但しR'''は上に定義したR'基の何れかであり、aは1.0ないし2.0より少ない値を有し、bは0.05ないし1.0の値を有し、aとbの合計は1.10ないし3.0より少なく、(c)の一分子につき炭素結合水素原子が平均して2個以上存在し、炭素結合水素原子を一つ以上有する炭素原子は存在しない)を有するオルガノポリシロキサンのある量でそして存在する(c)の量は(a)と(b)の合計中のオレフィン系不飽和基のそれぞれに対して1.0ないし2.0の炭素結合水素原子を提供するのに十分である、
- (d) (a)、(b)、および(c)を組合わせた重量の百万重量部ごとにに対し少なくとも0.1重量部の白金を与えるのに十分な量の白金含有触媒、および
- (e) 約70℃の温度より下において白金含有触媒(d)の触媒作用を抑制するのに有効な白金触媒抑制剤のある量
- から本質的になることを特徴とする熱によつて感圧接着剤としての用途に適した組成物に硬化することが可能な組成物。
- 3 (a)は5.5ないし58.5重量部で存在し、(a)中の全R基はメチルであり、(c)は2:3:5の割合のトリメチルシロキサン単位、ジメチルシロキサ

4

ン単位およびメチル水素シロキサン単位で構成されそして一分子につき平均して少なくとも3個の炭素結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンであり、(b)中の各ビニル基に対して2.0ないし5.0の炭素結合水素原子が存在しそして(d)は(a)、(b)、および(c)の混合物中に可溶であつてそして(a)と(b)と(c)の合計の100重量部ごとにに対し1ないし30重量部のPtを提供する白金含有触媒である特許請求の範囲第2項に記載の組成物。

- 4 (1)(a)  $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$  単位および  $\text{SiO}_{2/2}$  単位 (但しRは6個より多くない炭素原子を含有する一価の炭化水素基である)から本質的になり、そこには  $\text{SiO}_{2/2}$  単位ごとにおお0.6ないし0.9(0.6および0.9を含む)の  $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$  単位があり、(a)中の全R基の少なくとも95%はメチルでありそしてオレフィン系不飽和基を有する(a)中のR基の総数は(a)中の全R基の0.5%よりも多くなく、望ましくは零%である5.0ないし6.0重量%の固体の、ベンゼンに可溶性の樹脂コポリマー、および
- (b) 4.0ないし5.0重量%の本質的に環状構造のない平均式
- $$\text{CH}_2=\text{CHR}'_2\text{SiO}(\text{R}'_2\text{SiO})_n\text{SiR}'_2\text{CH}=\text{CH}_2$$
- (但しR'はメチル、エチル、プロピル、およびフェニルから成る群から選択され、全R'基の少なくとも95%はメチルであり、R'は上に定義される何れかのR'でありそしてnは25においてポリジオルガノシロキサン(b)の粘度が20000ないし100000センチポイズの値を有するような平均値を有する)のポリジオルガノシロキサンで、(a)と(b)の合計は100重量部である
- の有機溶剤溶液を造り、
- (2) (1)の溶液から有機溶剤を除去して脱揮発分処理をした混合物の全重量基準で10重量%より多くない有機溶剤を含有する脱揮発分処理をした混合物を得、
- (3) (2)の脱揮発分処理混合物と
- (c) (a)と(b)の混合物と相溶性でありそして平均的単位式  $\frac{\text{R}'''\text{H}_b\text{SiO}_{4-a-b}}{2}$  (但しR'''は上に定義したR'基の何れかであり、aは1.0ないし2.0より少ない値を有し、b

(3)

特公 昭54-37907

5

6

- は0.05ないし1.00の値を有し、aとbの合計は1.10ないし3.00より少なく、(c)の一分子につき珪素結合水素が平均して2個以上存在し、珪素結合水素原子を一つ以上有する珪素原子は存在しない)を有するオルガノポリシロキサンのある量でそして存在する(c)の量は(a)と(b)の合計中のオレフィン系不飽和基のそれぞれに対して1.0ないし2.0の珪素結合水素原子を提供するのに十分である。
- (d) (a)、(b)、および(c)を組合わせた重量の百万重量部ごとに対し少なくとも0.1重量部の白金を与えるのに十分な量の白金含有触媒、および
- (e) 約70℃の温度より下において白金含有触媒の触媒作用を抑制するのに有効な白金触媒抑制剤のある量
- を混合することを特徴とする熱によつて感圧接着剤に硬化させることが可能な組成物を得る方法。
- 5 有機溶剤を添加して組成物の全重量を基準にして10重量%よりも多くない有機溶剤を有する組成物を生じさせる特許請求の範囲第4項に記載の方法。
- 6 (a)は5.5ないし58.5重量部で存在し、(b)は25℃において約35000ないし65000センチポイズの粘度を有し、総てのRはメチルであり、(c)は(a)と(b)を組合わせたものに可溶のオルガノポリシロキサンであつて、一分子につき珪素結合の水素原子を少なくとも3個有しそして(b)中の珪素結合ビニル基のそれぞれに対し2.0ないし5.0の珪素結合水素原子を与えそして(d)は(a)、(b)および(c)の混合物中に可溶の白金含有触媒であつてそして(a)と(b)と(c)の合計の百万部ごとに対し1ないし30部の白金を提供する特許請求の範囲第4項または第5項に記載の方法。
- 発明の詳細な説明
- 本発明は硬化して感圧接着剤を生成しうるポリオルガノシロキサン組成物およびその硬化組成物を造る方法に関するものである。本発明はまた本発明の硬化した組成物を担う支持体から成る物品に関するものである。
- ここに使用される、感圧接着剤、の術語は、ある表面に接着が可能でありそしてその表面に対して接着剤の痕跡量以上を移行させることなくお
- その表面から剝離が可能であり、そして接着剤がその粘着力および接着力の若干または全部を保持するために同一のまたは別の表面に再接着させることが可能な接着剤を称する。
- 5 ポリオルガノシロキサンを含む感圧接着剤、(以後PSAと称する)は新しいものではない。R<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位およびSiO<sub>2</sub>単位、以後それぞれM単位およびQ単位と称する、を含有するベンゼン溶解性樹脂コポリマーとPSA特性を有するヒドロキシル末端ポリジオルガノシロキサンとの種々の混合物が開示されている。米国特許第2736721; 2814601; 2857356; 3528940各号および英国特許明細書第998232号はそのような混合物を教える。しかしながら、前記の混合物の総ては、硬化されているかいないかにかかわらず、PSAの粘度を扱いやすい水準にまで引下げる目的に対して多量の溶剤を必要とするかでなければそれらは多くの適用に対して劣つた接着強度を現わしまた高温度においてクリープに対し適当な抵抗を有するPSAを生じることなくまたはこれらの組合わさつた欠点に出合う。
- 先行技術である低粘度の、ビニル末端ブロッグポリジオルガノシロキサンまたはヒドロキシルを含まないポリジオルガノシロキサンおよびR<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位とSiO<sub>2</sub>単位とから成るベンゼン溶解性樹脂コポリマーの混合物が硬化される場合にはPSAは得られない。米国特許第3057469; 3284408; 3839075各号、および英国特許明細書第972594号はそのような混合物は不粘着性の注型封入組成物、既知のPSAに対する下塗り組成物、制振作用組成物およびたわみ性注射樹脂であるべきことを教える。
- 35 PSA技術では高い粘着性、良好な接着強度、高温度においてさえ優れたクリープ抵抗および低溶剤含有量のポリオルガノシロキサンPSAに対する必要性を長い間感じていた。これらの性質がある種の成分の臨界的組合わせおよびその結果得られる混合物の硬化によつて得られることは予期されなかつたことである。
- 高粘着性、良好な接着強度、および高温度における優れた耐クリープ性を有するポリオルガノシロキサンPSAを提供することが本発明の第一の

(4)

特公 昭 54-37907

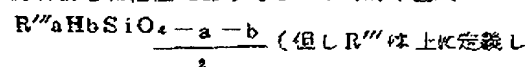
7

8

目的である。その加工性を助けるために極めて少量の溶剤しか必要としない高性能ポリオルガノシロキサンP S Aを提供することが本発明のもう一つの目的である。

本発明はビニル末端ブロックのポリジオルガノシロキサン液体、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位および $SiO_{2/2}$ 単位を有するベンゼン溶解性樹脂コポリマー、この組成物を硬化させそしてP S A性質を発現させる目的のための珪素原子結合の水素原子を有するオルガノポリシロキサン、および硬化工程のため白金触媒を混合することによつて得られる組成物から本質的になり、硬化された状態において、 $80g/cm^2$ よりも大きく、望ましくは $100g/cm^2$ よりも大きい粘着力、 $55kg/m$ よりも大きく、望ましくは $65kg/m$ よりも大きい接合強度、特に高温においてグリップが全く無くそして15分より大きく、望ましくは60分よりも大きい保圧時間を有しそして未硬化状態における加工性を改良するために10重量%よりも多くない溶剤しか必要としない組成物に関するものである。

本発明は(a)  $R_3SiO_{1/2}$ 単位および $SiO_{2/2}$ 単位(但しRは6個より多くない炭素原子を有する一価の炭化水素基である)から本質的になり、そこには $SiO_{2/2}$ 単位ごとに0.6ないし0.9(0.6と0.9を含む)の $R_3SiO_{1/2}$ 単位があり、(a)中の全R基の少なくとも95%はメチルでありそしてオレフィン系不飽和基を有する(a)中のR基の総数は(a)中の全R基の0.5%よりも多くなく、望ましくは零%である50ないし60重量%の固体の、ベンゼンに可溶性の樹脂コポリマー、(b)40ないし50重量%の本質的に環状構造のない平均的式 $CH_2=CHR'SiO(R'_2SiO)_nSiR'_2CH=CH_2$ (但しR'はメチル、エチル、プロピル、およびフェニルから成る群から選択され、全R'基の少なくとも95%はメチルであり、R'は上に定義される何れかのR'でありそしてnは25℃においてポリジオルガノシロキサン(b)の粘度が29000ないし100000センチポイズの値を有するような平均値を有する)のポリジオルガノシロキサンで、(a)と(b)の合計は1.00重量部である、(c)(a)と(b)の混合物と相溶性でありそして平均的単位式



より少ない値を有し、bは0.05ないし1.00の値を有し、aとbの合計は1.10ないし3.00より少なく、(c)の一分子につき珪素結合水素原子が平均して2個以上存在し、珪素結合水素原子を一つ以上有する珪素原子は存在しない)を有するオルガノポリシロキサンのある量でそして存在する(c)の量(a)と(b)中のオレフィン系不飽和基のそれぞれに対して1.0ないし2.00の珪素結合水素原子を提供するのに十分である、および(a)、(b)および(c)を組合わせた重量の百万重量部につき少なくとも0.1重量部の白金を与えるのに十分な量の白金含有触媒から本質的になる成分を混合することによつて得られることを特徴とする感圧接着剤としての用途に適した組成物に関するものである。

本発明の組成物の個別成分の総て、およびそれらの組合わせは一般にこの技術では周知であるが、しかしそれらの臨界的割合における組合わせおよび優れたP S Aを生じるためのそれらの硬化は従前は未知でありまたは明らかではない。

M単位およびQ単位から成る固体の樹脂状ポリオルガノシロキサンである樹脂コポリマー(a)は公知の方法の何れによつても造ることが可能である。例えば、樹脂コポリマー(a)中に希望するM/Q比率でM単位およびQ単位をそれぞれ与えるための式  $R_3SiX$  と  $SiX_4$  のシランのそれぞれの適切な量の共加水分解はXがアルコキシのような加水分解可能な基である場合に使用が可能である。望ましくは、樹脂コポリマー(a)はダウト(Daut)およびタイラー(Tyler)の米国特許第2676182号の方法によつて造られる。簡単に言えば、望ましい方法は酸性条件下で、シリカヒドロゾルをオルガノ置換シロキサン、例えば、ヘキサメチルジシロキサンと、または加水分解可能なオルガノ置換シラン、例えばトリメチルクロシランと、またはそれらの混合物と反応させそしてMおよびQ単位を有するベンゼン溶解性樹脂コポリマーを回収することから成る。

調製の方法にかかわらず、本発明において使用される樹脂コポリマー(a)の重量および樹脂コポリマー(a)中のM単位対Q単位の割合は樹脂コポリマーの不揮発性部分をベースにする。樹脂コポリマーの不揮発性部分を決定するには、造られたままの樹脂コポリマーを、望ましくはトルエンまたはキシレンのような揮発性溶剤に溶かして、

(5)

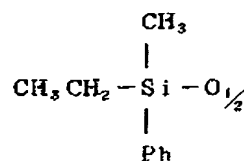
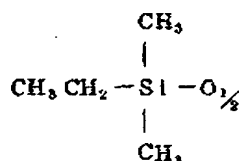
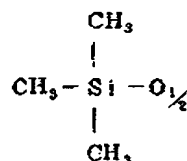
特公 昭54-37907

9

10

150℃で3時間熱すると残留物が生じる。樹脂コポリマーの不揮発性部分はこの残留物である。樹脂コポリマーの不揮発性部分の量はしばしば樹脂コポリマーの有機溶剤溶液の重量を基準とし、そして「固形物パーセント」と表現される。同一かまたは異なつたものが可能である(a)のM単位中のR基はメチル、エチル、およびイソプロ\*

\*ビルのようなアルキル基；シクロペンチルおよびシクロヘキセニルのような脂環式基；ビニルおよびアリルのようなオレフィン系基；およびフェニル基；のような6個より多くない炭素原子を含む一つの炭化水素基である。典型的M単位は次のものである：

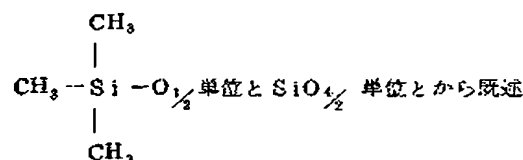


但しPhは上記および下文においてフェニル基を表わす。(a)中の全R基の少なくとも95%はメチルでありそして本質的にすべての基はオレフィン系不飽和基を含まないことが望ましい。(a)中の全R基の0.5%まではビニルのようなオレフィン系不飽和基が可能ではあるが、もしも(a)中のR基の0.5%以上がオレフィン系不飽和基を有する場合には本発明のPSAは得られない。

(a)中のQ単位は本質的にシロキサン単位であつて、珪素結合の炭素原子を含まずそしてダウトおよびタイラーの好ましい方法中のシリカヒドロゾルから直接誘導される。本発明において使用可能な樹脂コポリマー(a)はQ単位の珪素原子に直接結合するヒドロキシル基を(a)の全重量を基にして3ないし4重量%の量でしばしば有し、そのヒドロキシル基の実際の量はその樹脂コポリマーの調製方法によつて決まることが理解されるであろう。

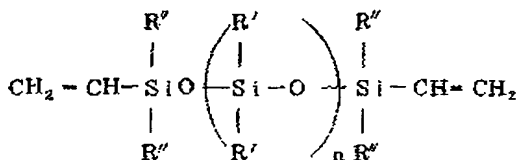
本発明において使用可能な樹脂コポリマー(a)はベンゼンに可溶でありそして0.6：1.0ないし0.9：1.0の値を有するM単位対Q単位の比を有する。(a)中のM/Q比は元素分析、赤外線スペクトル、核磁気共鳴分光学のような標準的分析技法の一つまたはそれ以上によつて決定が可能である。例えば、単にトリメチルシロキサン単位とシリカ単位のみを有する樹脂コポリマーにおいては樹脂コポリマー(a)中の炭素の重量%を知ればそのM/Q比を確定するのに十分である。

本発明の最良のPSAはコポリマー(a)が



の割合で構成される場合に得られる。少量のジオルガノシロキサン単位およびモノオルガノシロキサン単位は樹脂コポリマー(a)の成分として本発明の範囲内であることはいうまでもない。

ポリジオルガノシロキサン(b)は次の平均式を有する同知のビニル末端ブロックのシロキサンである：



トリオルガノシロキサン末端ポリジオルガノシロキサンを造るための慣用の方法の何れによつてもポリジオルガノシロキサン(b)を造ることが可能である。例えば、適切な加水分解可能なシラン類、例えばビニルジメチルクロシランとジメチルクロシランの正しい割合のものを共加水分解しそして縮合させるかまたは別法として適切な1・3-ジビニルテトラオルガノシロキサン、例えばポリジオルガノシロキサンの末端基を供給する対称的ジビニルジメチルジフェニルシロキサンを酸性または塩基性触媒の存在において適切なジオル

(6)

特公 昭54-37907

11

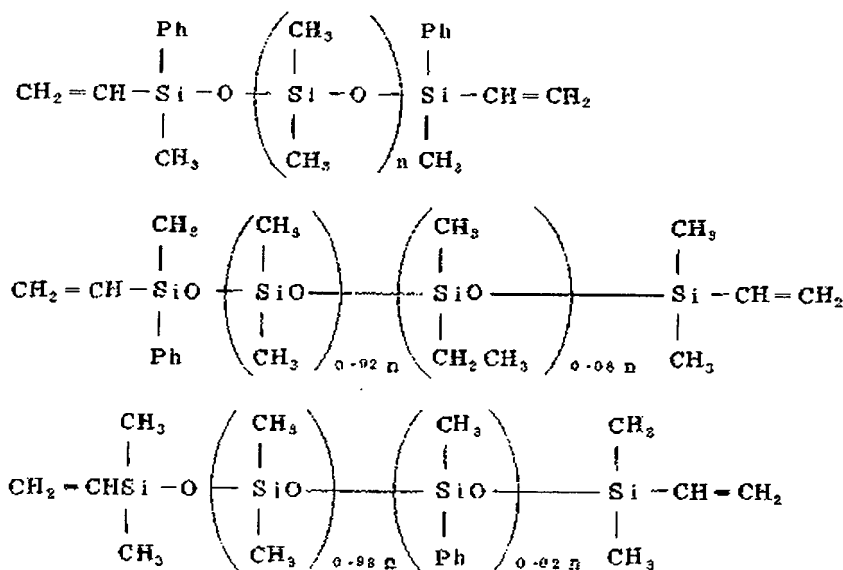
12

ガノポリシロキサン、例えばジメチルシクロテトラシロキサンによつて平衡させることが可能である。如何なる方法によつてポリジオルガノシロキサン(b)を造るかに関係なく通常は種々の量で揮発性、環状ポリジオルガノシロキサンが同時に生成する。本発明の目的に対して使用されるポリジオルガノシロキサン(b)の量、その平均式、およびその粘度はポリジオルガノシロキサンの本質的に環状構造のない部分に関係する。この本質的に環状構造のない部分はポリジオルガノシロキサンの試料を150℃で3時間熱して残留物を生じさせて決定することが可能である。この残留物は150℃および環境圧力において不揮発性である大環状ポリジオルガノシロキサンの痕跡量を除けば本質的に環状物質を含まないであろう。これらのポリジオルガノシロキサン(b)の多くのものは商業的に入手可能である。さらに、成分(b)はそれが既述の平均式のビニル末端ブロックポリジオルガノシロキサンである限りホモポリマーまたはコポリマーまたはそれらの数種の混合物が可能である。 \*20

\* 成分(b)の末端単位はトリオルガノシロキサン単位でありその単位のそれぞれの中で有機基の一つは末端単位の珪素原子に直接結合しているビニル基である。(b)の各末端単位の中の二つのR基は上に規定したR'基の何れでもよいが、しかし望ましくはメチルおよびフェニルから成る群から選ばれる。シロキサン(b)に対する望ましい末端単位はビニルジメチルシロキサン単位およびビニルフェニルメチルシロキサン単位である。

10 ポリジオルガノシロキサン(b)のポリマー鎖は、末端単位を除外して、全部が同一かまたはR'基の混合物が可能であるところのR'基を含有するジオルガノシロキサンから成る。(b)中にはR'<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位、R'SiO<sub>3/2</sub>単位およびSiO<sub>4/2</sub>単位類の痕跡量の存在が可能である。R'はメチル、エチル、プロピル、およびフェニル基から成る群から選られ、(b)中の全R'の少なくとも95%、そして望ましくは100%はメチル基である。

成分(b)の特殊の例は次のものである：



$\bar{n}$ の値は成分(b)の粘度が25℃で測定した場合に20000と100000センチボイズの間にあるような値である。(b)中のR'基の型に応じて $\bar{n}$ の許容される平均値は変るであろう。ポリジメチルシロキサン液体の場合には、 $\bar{n}$ は約650ないし1000の平均値を有するであろう。ポリジオルガノシロキサン(b)の望ましい粘度は25℃においては35000ないし65000センチボイズである。

成分(c)は白金触媒の存在において珪素に結合し



(6)

特公 昭54-37907

11

12

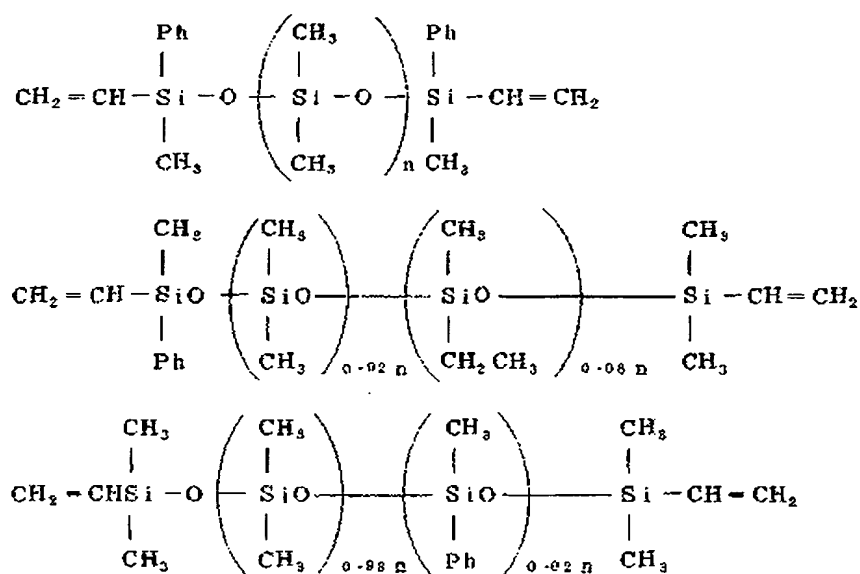
ガノポリシロキサン、例えばジメチルシクロテトラシロキサンによつて平衡させることが可能である。如何なる方法によつてポリジオルガノシロキサン(b)を造るかに関係なく通常は種々の量で揮発性、環状ポリジオルガノシロキサンが同時に生成する。本発明の目的に対して使用されるポリジオルガノシロキサン(b)の量、その平均式、およびその粘度はポリジオルガノシロキサンの本質的に環状構造のない部分に関係する。この本質的に環状構造のない部分はポリジオルガノシロキサンの試料を150℃で3時間熱して残留物を生じさせて決定することが可能である。この残留物は150℃および環境圧力において不揮発性である大環状ポリジオルガノシロキサンの痕跡量を除けば本質的に環状物質を含まないであろう。これらのポリジオルガノシロキサン(b)の多くのものは商業的に入手可能である。さらに、成分(b)はそれが既述の平均式のビニル末端ブロックポリジオルガノシロキサンである限りホモポリマーまたはコポリマーまたはそれらの数種の混合物が可能である。

\* 成分(b)の末端単位はトリオルガノシロキサン単位でありその単位のそれぞれの中で有機基の一つは末端単位の珪素原子に直接結合しているビニル基である。(b)の各末端単位の中の二つのR基は上に規定したR'基の何れでもよいが、しかし望ましくはメチルおよびフェニルから成る群から選ばれる。シロキサン(b)に対する望ましい末端単位はビニルジメチルシロキサン単位およびビニルフェニルメチルシロキサン単位である。

10 ポリジオルガノシロキサン(b)のポリマー鎖は、末端単位を除外して、全部が同一かまたはR'基の混合物が可能であるところのR'基を含有するジオルガノシロキサンから成る。(b)中にはR'<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>単位、R'SiO<sub>3/2</sub>単位およびSiO<sub>4/2</sub>単位類の痕跡量の存在が可能である。R'はメチル、エチル、プロピル、およびフェニル基から成る群から選ばれ、(b)中の全R'の少なくとも95%、そして望ましくは100%はメチル基である。

成分(b)の特殊の例は次のものである：

\*20



$\underline{n}$ の値は成分(b)の粘度が25℃で測定した場合に20000と100000センチポイズの間にあるような値である。(b)中のR'基の型に応じて $\underline{n}$ の許容される平均値は変るであろう。ポリジメチルシロキサン液体の場合には、 $\underline{n}$ は約650ないし1000の平均値を有するであろう。ポリジオルガノシロキサン(b)の望ましい粘度は25℃においては35000ないし65000センチポイズである。

成分(c)は白金触媒の存在において珪素に結合し

(7)

特公 昭54-37907

13

たビニル基と反応性の珪素に結合した水素原子を有する式  $R''aHbSiO_4 - a - b$  の平均単位

のオルガノポリシロキサンである。R''は上に規定した何れのR'も可能であるが、しかしR''はメチルまたはフェニルが望ましい。本発明に有効であるためには、成分(c)は(a)と(b)の混合物と相溶性であるが、そして望ましくはその中に可溶性でなければならない。「相溶性」の術語はオルガノポリシロキサン(c)の必要量が少なくとも部分的には(a)と(b)との混合物中に可溶性でありそして有効に硬化するまで硬化反応に関与しながら本発明の組成物中に均質に分散した状態で存在するであろうことを意味する。

成分(c)中でaは1.00ないし2.00より少ない値を有し、bは0.05ないし1.00の値を有しそしてaとbの合計は1.10ないし3.00より少ない値を有する。それ以上に、成分(c)は1分子につき珪素結合の水素原子を平均して2よりも多く、例えば2.1、2.5、3、5、10およびそれ以上有し、そして少なくとも3が望ましく、珪素結合水素原子を一つ以上有する珪素原子は存在しない。

本発明に使用可能な成分(c)の実例は

$Si(OSiMe_2H)_4$ 、  
 $Me_3SiO(Me_2SiO)_3(MeHSiO)_5SiMe_3$ 、  
 $Me_3SiO(MeHSiO)_5SiMe_3$ 、  
 $(MeHSiO)_5$ 、 $4$ 、 $5$ 、 $Si(OSiPhMeH)_4$ 、  
 $PhSi(OSiMe_2H)_3$  およびそれらの数個の混合物で、1分子につき3個より少ない珪素結合水素原子を有するその他のオルガノポリシロキサンとそれらとの混合物を含む； $SiO_2$ 、

$Me_2SiO_{1/2}$ 、および $Me_2HSiO_{1/2}$ のコポリマー、  
 $Me_3SiO_{1/2}$ 、 $Me_2HSiO_{1/2}$ 、 $MeHSiO_{1/2}$ 、および $Me_2SiO_{1/2}$ のコポリマー、等である。少なくとも一つのR''基で、望ましくは反応性水素原子を有する珪素原子に結合したメチル基を有するオルガノポリシロキサン(c)が望ましい。平均単位式が示された通りでありそして既述の相溶性が実現化される限り成分(c)は単一化合物または化合物の混合物が可能であることはいうまでもない。

白金触媒(d)は微細粉状金属白金、アルミナのような微細粉状担体上の白金、塩化白金酸のような白金化合物および白金化合物の錯体のような珪素結合水素原子と珪素結合ビニル基との反応を触媒

14

するのに有効な周知の形の白金の何れでもよい。特に有用な形の白金は、特に組成物の調製中に触媒が熱にさらされなければならない場合または成分が拡散法によつて混合される場合のような処方の場合にあつてはビス(トリ-n-ブチルホスフィン)ジクロロμ-μ'-ジクロロ白金である。別の有用な形の白金は米国特許第3419593号中に記載されている塩化白金酸のポリシロキサン溶液である。特に光学的透明度が望まれる場合には(a)と(b)と(c)を加えた混合物中に可溶の触媒(d)が望ましい。

有機過酸化物およびカルボン酸の金属塩のような先行技術のポリオルガノシロキサン感圧接着剤の硬化に有効な白金を含まない触媒は成分(d)の代りに使用しても本発明のPSAの調製用には有効ではない。

本発明の組成物中には樹脂コポリマー(a)は50ないし60、望ましくは55ないし58.5重量部存在しそしてポリジオルガノシロキサン(b)は40ないし50、望ましくは41.5ないし45重量部存在し、そして(a)と(b)の合計は100部である。樹脂コポリマー(a)が(a)+(b)の合計の50重量%よりも少ない場合には、その硬化組成物は適切な接着強度と保持時間を欠くために本発明のPSAは得られないであろう。樹脂コポリマー(a)が(a)+(b)の合計の60重量%よりも多い場合には、未硬化組成物の粘度は過度に高くそしてまた硬化したPSA中の粘着力の減少が経験される。

(a)+(b)の全体中の各オレフィン系不飽和基に対して1.0ないし2.0、望ましくは2.0ないし5.0の珪素結合水素原子を与えるのに十分な量でオルガノポリシロキサン(c)は存在する。(a)および(b)中のオレフィン系不飽和基の数および与えられる(c)の何れの量における珪素結合水素原子の数もオルガノシリコン技術に対する標準的分析技法によつて決定が可能である。

白金触媒(d)は(a)、(b)、および(c)の組合わせた重量の百万重量部につき少なくとも0.1重量部の白金を与えるのに十分な量で存在する。しばしば、そのような少量の触媒は組成物中の痕跡量の不純物によつて毒されるので白金触媒は少なくとも1.0 ppmの白金を与えるような量で使用することが好都合である。白金触媒量の上限に関しては限界はないがしかしその価格からみて過剰量は避け

(8)

特公 昭54-37907

15

るべきことを示唆するであらう。200 ppmまでの量の白金は異常ではないが(a)+(b)+(c)の百万重量部につき1ないし35重量部の白金の使用が望ましい。

本発明の組成物の各成分はバルクでまたは有機溶剤中でのように何れのやり方でも混合が可能である。樹脂コポリマー(a)は固体でありそして有機溶剤中で調製しそして加工するのが好都合であるから本発明の組成物の調製は、少なくとも(a)と(b)の混合に対しては有機溶剤の使用が望ましい。有機溶剤は、ベンゼン、トルエン、およびキシレンのような芳香族炭化水素；ヘキサン、ヘプタンおよびシクロヘキサンのような脂肪族炭化水素；トリクロロエタンおよびクロロホルムのようなハロゲン化炭化水素溶剤；石油エーテル、V MおよびP ナフサのようなナフテおよび精製ナフサおよびテトロヒドロフランのような炭化水素エーテルおよびエチレングリコールのジメチルエーテルのような酸素化溶剤、メチルイソブチルケトンのようなケトンおよび酢酸エチルのようなエステル；のようにほぼ250℃より低い沸点を有しオルガノシロキサンに通常使用される何れの溶剤も可能である。前記の有機溶剤の混合物もまた使用可能である。前記諸成分の混合は混練、ブレンディングおよびかきまぜのようなポリマー技術でよく知られている何れかの技法によつて、バッチ式でまたは連続工程によつて実施することが可能である。

成分(a)、(b)、(c)、および(d)が既述の割合で一緒に混合される場合はいつでも本発明の組成物が得られる。オルガノポリシロキサン(c)と白金触媒(d)と一緒にして最後に持つてくることが望ましい点を除けば、諸成分の混合順序は決定的ではない。本発明の組成物の調製にもしも熱が使われる場合は、調製工程における総ての加熱操作の完了後にオルガノポリシロキサンを添加することが望ましい。例えば、(a)、および(b)を加熱しながらまず混合しそしてその後(c)と(d)をどちらかを先にまたは同時に(a)と(b)の冷却された混合物に添加することが可能である。別法として、(a)と(b)と(c)との混合物を加熱によつて造りそして(c)を次に(a)と(b)と(c)との冷却された混合物に添加することが可能である。さらに、(a)、(d)および(b)の一部分の混合物を加熱して造りそして(b)の残りと(c)の全部を何れかの順序でまたは同時に冷却した混合物に添加する

16

ことが可能である。明らかに多くのその他の混合方法が可能でありそして(a)、(b)、(c)、および(d)が既述の割合で一緒に混合される場合はいつでも本発明によつて完遂される。

5 本発明の組成物調製の最良の方法は混合を促進するための約同重量の有機溶剤中に溶解させるとも可能な樹脂コポリマーをポリジオルガノシロキサンと混合する。この最良の方法では、希望する重量の不揮発性樹脂コポリマー(a)を含有させるために予めその不揮発分含有量を測定してあつた樹脂コポリマーの十分な量を使用する。同様の方法で、本質的に環状部分を含まないポリジオルガノシロキサン(b)の希望する重量を含有させるために予めその本質的環状部分を含まない含有量を測定してあつた十分な量のポリジオルガノシロキサンを使用する。もちろん、不揮発性樹脂コポリマー(a)および/または本質的に環状部分を含まないポリジオルガノシロキサンは別個に調製しそして次に溶剤の動力によりまたはよらずに混合することが可能である。この方法のために樹脂コポリマーとポリジオルガノシロキサンとは最適のPSA性質を得るために大気圧において150℃で3時間加熱すると同等の条件下で脱揮発分処理を行うべきである。成分(a)および(b)またはその混合物を脱揮発分処理する場合には、明らかに過度の高温度は避けるべきである。200℃の温度をそしてなるべくなら150℃の温度を越えるべきではない。(a)と(b)の混合物、および溶剤は150℃において約8mm水銀の圧力において薄いフィルム状で脱揮発分処理される。希望する粘度を得るためには(a)と(b)の冷却された脱揮発分混合物に追加の溶剤を添加することが可能である。下文に記載する白金触媒抑制剤が添加されていない限り、組成物を完成させそして組成物の硬化を始めるためにオルガノポリシロキサン(c)と触媒(d)を(a)と(b)の脱揮発分処理混合物に添加する。白金触媒抑制剤をもしても添加する場合には、(a)と(b)の冷却された脱揮発分処理混合物に加えるのが最良である。

もしも必要ならば、少量の追加成分を本発明の組成物に加えることが可能である。例えば、酸化防止剤、顔料、安定剤および充填剤はそれらがこれら組成物のPSA性質を物質的に低下させない限り添加可能である。溶剤除去操作があればそれを完了した後に揮発性添加物を加えることが望ま

(9)

特公 昭54-37907

17

18

しい。

(a)、(b)、(c)および(d)の成分が混合されると、組成物の温度に直接的に比例した速さでその組成物は硬化し始める。本発明の組成物は室温においてまたは加熱によつて硬化が可能である。加熱硬化を使用する場合には、約70℃ないし200℃の温度、望ましくは100℃ないし150℃が使用され、それによつて硬化は約1時間またはそれ以下で進行する。これらの組成物の格別なPSA特性は組成物が硬化されそして硬化組成物が本質的に溶剤を含まない場合に発現される。

本発明の未硬化組成物は調製後数時間内に使用すべきであるが、しかし調製から使用までのこの時間間隔、別の言い方では「貯蔵寿命」として知られている、は混合物を-20℃の温度またはそれ以下に冷却することによつて数日に引延ばすことが可能である。白金触媒抑制剤と硬化可能な混合物を混合することによつて同様の長さまたはより長時間の「貯蔵寿命」を実現させることが可能である。

本発明の組成物に有用でありそして我々の組成物に種々の長さの硬化時間抑制を演じる白金触媒抑制剤は米国特許第3188299、3188300、3192181、3344111、3383356、3445420、3453233、3453234、および3532649各号および本技術において公知であるその他のものである。

白金触媒抑制剤の効力はその化学的組成、その物理的性質、その濃度、等のような多くの因子によつて決まる。本発明の目的に対して種々の白金触媒抑制剤の有効量はいずれも日常の実験によつて決定可能である。多くの白金触媒抑制剤は比較的揮発性であるために調製工程における何らかの加熱および／または真空操作が完了してしまつた後にそれらを本発明の組成物に添加することが望ましい。しかしながら、最大の効力を出すためには、白金触媒抑制剤は成分(c)と(d)の混合と少なくとも同時に、そして望ましくはその前に本発明の組成物に添加すべきである。

本発明の組成物は、白金触媒抑制剤を含有する場合には、抑制剤を除去することによつて、例えば、室温またはより高温度において蒸発させることによつて硬化させることが可能である。ほとんどの場合組成物を70℃ないし200℃、望まし

くは100℃ないし150℃の温度において加熱することによつて硬化を達成することが可能である。

本発明の望ましい形は、熱によつて硬化が可能でありそして白金含有触媒の触媒作用を約70℃より下の温度において抑制するのに有効な量で白金触媒抑制剤を有する(a)、(b)、(c)、および(d)の混合物である。

本発明の未硬化組成物は上記の有機溶剤の一つまたは一つ以上の溶液として使用することが可能でありまたはその組成物は溶剤なしで使用することが可能である。この組成物の利用を助けるために上に記載した有機溶剤の一つまたは一つ以上を、組成物の重量を基にして50%およびそれ以上の有機溶剤の量で使用することが可能であるが、

10 重量%より多くない量で、そしてしばしば約5重量%の少量で使用して通常は十分である。このことは単にその組成物の調製に際して使用した溶剤の全部は除去しないことによつて達成することが可能である。別法として、本発明の組成物の調製に使用した溶剤の全部を除去しそして同一の

または別の溶剤の希望する量を添加することが可能である。本発明の組成物の利用を助けるために使用される溶剤がそれらの調製に際して使用される溶剤よりもずっと高い沸点を有する場合には、必要な溶剤の変換は上記のような二段階によつてまたは低沸点溶剤の除去中により高い沸点の溶剤が混合物中に存在するような一段階方法によつて達成することが可能であるということはこの技術に長じた人々によつては明らかなことであろう。

本発明の組成物の調製中に、もしも溶剤のいくつかの部分が除去される場合には、特にその溶剤を除去するために熱および／または真空が使用される場合には、成分(c)のような他の揮発性成分の添加前にその溶剤を除去することが望ましい。その溶剤の除去は不活性ガス流中の荷同、蒸発、蒸溜、薄層放散、等、および温度および圧力の何らかの組合わせ、但し温度は約200℃を越えることが容認されず約150℃が望ましい、のような公知

技法の何れかによつて完遂することが可能である。本発明の組成物は感圧接着剤として有用であつて何れの既知の固体支持物にも、軟質または硬質の何れにでも容易に粘着するであろう。この組成物はロール塗り、塗布、吹き付け、等のような何

(10)

特公 昭54-37907

19

れか適した方法によつて支持体の表面に単純に適用されそして上記のようにして硬化される。本発明の組成物の使用は完成した、未硬化組成物の表面に対する適用に限らずまたその組成物の該表面上での調製をも含むことはいふまでもない。例えば、(a)、(b)および(d)の混合物の層を固体支持体上に適用し次いでオルガノポリシロキサン(b)を加え、必要とする混合は(a)、(b)、および(d)の層中(c)を拡散させることによつて遂行することも本発明の範囲内である。支持体上の層中に全般的に(c)が拡散するまで硬化反応を遅らせることが望ましい。このことは必ずしも必要ではないが、硬化組成物中に存在する溶剤があれば組成物を着けている表面が支持体に接着する前に蒸発させることが望ましい。

支持体の表面および支持体が接着する基質はアルミニウム、銅、鋼、鉄およびこれらの合金のような金属；紙、木、革および織物のような多孔質物質；ポリエチレンおよびポリプロピレンのようなポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレンおよびポリ非化ビニルのようなフルオロカーボンポリマー、シリコーンエラストマー、シリコーン樹脂、ポリステレン、ポリアミド、ポリエステルおよびアクリル系ポリマーのような有機高分子物質；塗装された表面；コンクリート、練瓦、炭がらブロックのような珪質物質、およびガラス布のようなガラスのような既知の固体物質の何れも可能である。ガラス布のような多孔質物質は支持体の一つの面から別の面にP S Aが移動するのを妨げるであろう物質をしばしば含浸させる。フルオロカーボンポリマー支持体の表面を処理してその表面に対するP S Aの接着を促進させることもまた周知のことである。

本発明の硬化した組成物を着けた固体支持体はその組成物が高い粘着性、良好な接着強度およびクリープに対し、特に高温度における優れた抵抗の希しい組合わせを有するために何れの固体基質に対しても確実に接着される。これらの性質の総てを提供するような先行技術による単一のオルガノシリコンP S A組成物は無い。

本発明のP A Sによつて造ることが可能な有用物品には感圧テープ、ラベル、記事およびその他の装飾的または教育的な標識が含まれる。特に有用な物品は極端な温度、即ち熱いおよび／または

20

冷たい温度に耐えるたわみ性または硬質の支持体から成りそして少なくともその片面に本発明のポリオルガノシロキサンP S Aを着けている物品である。そのような物品は本発明のP S Aが所有する高温度におけるクリープに対する安定性と耐性および低温度におけるたわみ性を全面的に利用する。

望ましい物品は少なくともその一表面に本発明の硬化した組成物を着けている含浸ガラス布支持体または化学的に処理されたフルオロカーボンポリマー支持体から成る感圧接着剤テープである。

この技術に長ずる人々に本発明をよりよく理解してもらうために、以下の実施例が例解するために与えられるがしかし添加される特許請求の範囲に完全に叙述されている本発明を制限するものではない。

接着性はASTMD-1000に従つて決定したがそれは試験試料の調製法と試験を示すために参考としてここに編入した。

クリープはMil-T-81287に従つて決定しここに参考として編入したが、そこではP S Aは2ないし3ミルの厚味で2ミルのアルミニウム箔の1インチ幅の条片の一端の幅一杯にその端から1インチ以上の距離に適用しそしてP S Aを硬化させる。このように処理したアルミニウムの条片2つをそれらの接着剤を着けた端で1インチ離して平行形に重ね合わせそしてロールした10ポンド(4.5kg)の重さの力で接着させる。接着させた条片は次いで垂直配置に固定しその上方の条片を確実に結びつけそして下部の条片に100gの重りを着ける。接着した条片を1時間で260℃までそして260℃で1時間熱した後に最大1/2インチ(1.27cm)の滑りが許容される。

保持時間は次のようにして決定された。P S Aは2-3ミルの厚味で2ミルアルミニウム箔の1/2インチ条片に適用した。P S Aを硬化させた後に、その条片をその一端で1/2インチ重ね合わせ、4.5ポンド(2.0kg)のロールした重さで共に加圧しそして垂直に吊して上方の条片は重ね合わせない端を結びつけそして下方の条片にはその重ね合わせない端に3000gの重りを付けた。保持時間は室温においてそのような形態で保持した間に条片が離れるまでの経過時間である。

粘着性は2ないし3ミルの厚味で2ミルのアル

(11)

特公 昭54-37907

21

ミニウム箔に適用させた硬化した接着させない PSA 上について測定した。試験機械会社（テストイングマシンズ インコーポレイテッド）によつて製造されたポリテンプローベ粘着性試験機に粗プローベ（probe）を取付けそして1cm/秒の閉鎖（closure）速度で、1秒の滞留時間および100g/cm<sup>2</sup>プローベ力で粘着性を測定する。

## 実施例 1

トリメチルシロキサン単位（M単位）とシリカ単位（Q単位）とから本質的に成るベンゼン可溶性樹脂コポリマーを米国特許第2676182号に従つて造つた。樹脂コポリマーのキシレン溶液は1.021の比重、25℃における粘度1081センチポイズおよび不揮発性樹脂コポリマー含有量（%「固形物」）63.2重量%を有していた。固体樹脂コポリマーは1.53重量%のヒドロキシル含有量および2.27重量%の炭素含有量を有していた。総ての炭素がトリメチルシロキサンとして存在するものと仮定すると、M/Qが0.77:1.00の比率を有する樹脂が得られた。

## 実施例 2

0.09重量%のビニル含有量および25℃において52000センチポイズの粘度を有する本質的に環状構造を含まないビニル末端ブロックポリジメチルシロキサン50gと実施例1の樹脂コポリマー溶液105gとの混合物を150℃および8mmの水銀の圧力において1.5時間シグマ型羽根のドウミキサー中で加熱して揮発物質を除去した。\*

22

ネその結果得られた混合物は57重量%の樹脂コポリマーと43重量%のビニル末端ブロックポリジメチルシロキサンを含有していた。この脱揮発分処理の混合物20gを約1.5gのキシレンで稀釈しそして得られた溶液を、トリメチルシロキサン単位、ジメチルシロキサン単位および約0.8重量%の珪素結合水素含有量と1分子につき平均して約10個の珪素原子、その平均して五つは珪素結合水素原子を含む、ことから成るオルガノポリシロキサン液体の0.044gと混合した。これは混合物中に約2.5/1のSiH/SiVi比を与えた。0.63重量%の白金を有し23ppm白金の白金濃度を与える0.073gの塩化白金酸のポリオルガノシロキサン溶液でその混合物を触媒した。一滴のメチルブチノールで硬化を抑制した。1組の不銹鋼製ローラーの約7ミルの間隔をもつローラーを使用して2ミルの厚味を有するアルミニウム箔に対し2ないし3ミルの厚味の層で未硬化組成物を適用した。アルミニウム箔の被覆物を70℃において5分間脱揮発分処理をなしそして150℃において20分間硬化させた。同一調合物からの成分を使用して他の樹脂配合量と他のSiH/SiVi割合を含むPSAによつて同様のアルミニウム試験試料を造つた。これらの処方とその結果得られるPSA性質は第1表中に要約される。本表中の粘着性測定はPSAを指て接触することを基にした定性的推定であつた。

第 1 表

樹脂コポリマー部/ポリジメチルシロキサン部	SiH/SiVi	粘着力 (kg/m <sup>2</sup> )	粘着力(2)	保持時間 (時)
60/40	2.5/1	96	やゝ良	19.5
58/42	2.5/1	89	やゝ良—良	5.9
58/42	4.2/1	77	やゝ良	17.2
57/43	2.5/1	85	やゝ良—良	3.3
56/44	2.5/1	76	良	1.2
56/44 <sup>(1)</sup>	2.8/1	75	良	2.1
56/44	4.2/1	77	極めて良	5.2
56/44 <sup>(1)</sup>	4.4/1	68	やゝ良	3.3

(12)

特公 昭54-37907

23

24

- (1) 0.11重量%のビニルを含むビニル末端ブロックポリジメチルシロキサンで25℃において約35000cpの粘度である。
- (2) 全試料は粘着性であったが、しかしやゝ良と示されたものは本発明の目的に対しては限界値であると推定された。

## 実施例 3

トリメチルシロキサン／シリカ比率が0.6：1ないし0.9：1である不揮発性樹脂コポリマー56重量%と約40000センチボイズの粘度を有する本質的に環状構造を持たないフェニルメチルビニルシロキサン末端ブロックポリジメチルシロキサンの44重量%との第一の混合物を実施例2のようにして造つたがただ異なる点はポリジメチルシロキサンは第一の混合物を造るために使用されそして第二の混合物は予め本質的に環状構造を含まないようには造らなかつたことである。樹脂コポリマー中の有機基の約4%はビニル基でありそして残余はメチル基であつた点を除いて第一\*

\*混合物と同様な第二混合物を造つた。第一の混合物と種々のビニル含有量を与えるように正しい量に定めた第二の混合物との混合物50g、0.038gの白金含有触媒、0.008gのメチルブチノールおよび十分な量の水素を有する実施例2のオルガノポリシロキサンから成る実施例2中に記載されるようなこれら二つの混合物から四つのPSAを造り混合物中に4：1のSiH/SiVi比率を生じさせた。硬化は実施例2に記載されるようにして行つた。総てのデータは第2表中に要約される。粘着性は実施例2中に記載するようにして評価した。

第 2 表

樹脂中のビニル基 (樹脂中のR基の%)	SiH交叉結合剤、g (SiH/SiVi = 4)	粘着性(3)	接着力 (kg/m)	保持時間 (時)
0	0.94	良	95	24+
0.4	1.49	やゝ良	75	11
0.8	2.52	劣	51	6
4	10.7	なし	なし	0

- (3) 試料中の相対的評価。始めの2試料(0%および0.4%ビニル基)は受容しうる粘着性を示した。

## 実施例 4

0.6：1と0.9：1の間のトリメチルシロキサン／シリカ比率を有し、それぞれが異なる珪素結合ヒドロキシル含量を有する三つの樹脂コポリマーを使用して、56重量部の不揮発性樹脂コポリマーと25℃において約29000センチボイズの粘度を有する本質的に環状構造を含まない44重量部のフェニルメチルビニルシロキサン末端ブロックポリジメチルシロキサンとから成る三つの混合物を造つた。それぞれの混合物の100gを5g

のナフタライト(Naphthalite)66/3<sup>Ⓢ</sup>で希釈しそして1.07gの実施例2のオルガノポリシロキサン、白金含有触媒0.07gおよび1滴のメチルブチノールを加えて硬化させた。完成された組成物中には4.0/1のSiH/SiVi比率と4.5ppmの白金濃度があつた。アルミニウムの試験条片を造りそして上記のようにして試験した。その結果は第3表中に要約される。粘着性はポリケンブローベ粘着性試験機で測定した。

(13)

特公 昭54-37907

25

26

第 3 表

ヒドロキシル含有量 (樹脂の重量%)	接着力 (kg/m)	粘着力 (g/cm <sup>2</sup> )	保持時間 (時)	クリープ (cm)
1.53	7.4 (5.1) <sup>(4)</sup>	20.9 (5.0) <sup>(4)</sup>	2.4	なし
2.23	6.8 (3.9) <sup>(4)</sup>	17.0 (7.7) <sup>(4)</sup>	2.4	なし
3.20	8.4 (5.0) <sup>(5)</sup>	19.1	1.4+	なし

(4) 括弧内の値は260℃で4時間後に得られた。

(5) 括弧内の値は260℃で6時間後に得られた。

## 実施例 5

0.6:1ないし0.9:1の比率でトリメチルシロキサン単位とシリカ単位とを有する56重量部のベンゼン可溶樹脂コポリマー、25℃において約30000センチボイズの粘度を有する44重量部のビニルフェニルメチルシロキサン末端ポリジメチルシロキサンおよび5重量部のナフサの混合物を実施例3の方法に従って造った。この混合物21g試料の数個を、(A)トリメチルシロキサン単位、ジメチルシロキサン単位およびメチル水素シロキサン単位から成りそして平均単位式  $\text{Me}_{1.7}\text{H}_{0.5}\text{SiO}_{0.9}$  および平均して一分子につき\*

\*約5個の珪素結合水素原子を有する共重合体状シロキサンかまたは、(B)ジメチル水素シロキサン単位とシリカ単位とから成り平均単位式  $\text{Me}_{1.06}\text{H}_{0.43}\text{SiO}_{1.21}$ 、および一分子につき平均して3個よりも多い珪素結合水素原子を有する共重合体状シロキサンの何れかを使用して硬化させた。硬化は実施例2の白金触媒0.07gによつて触媒されそして1滴のメチルブチノールによつて貯蔵寿命は増加された。総ての試料によつて高粘着性、良接着強度および良保持力が達成された。関係データは第4表中に要約される。

第 4 表

硬化剤 (g)	SiH/SiVi	接着力 (g/cm <sup>2</sup> )	粘着力 (g/cm <sup>2</sup> )	保持時間 (時)
0.214 A <sup>(6)</sup>	4/1	7.5	15.5	2.4+
0.429 A	8/1	6.8	12.9	2.4+
0.857 A	16/1	6.9	16.5	2.4+
0.117 B <sup>(7)</sup>	2.5/1	7.8	13.8	1.76
0.188 B	4/1	7.1	12.1	2.15
0.376 B	8/1	6.7	9.3	2.28

(6) 硬化剤Aは  $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$  単位、 $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$  単位および  $\text{MeHSiO}_{2/2}$  単位のコポリマーである。

(7) 硬化剤Bは  $\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2}$  単位と  $\text{SiO}_{4/2}$  単位とのコポリマーである。

## 実施例 6

実施例1の樹脂溶液8.2.3部と25℃において

約30000センチボイズの粘度および85%の本質的に環状構造を含まない4.8部のビニル末端



(14)

特公 昭54-37907

27

ブロックポリジメチルシロキサンとの混合物を  
150℃および8mm水銀の圧力において3時間脱  
揮発分処理をして56重量%の不揮発性樹脂コポ  
リマーである混合物を与えた。この混合物の95  
部を5部の有機溶剤で希釈して25℃における粘  
度を162000センチポイズとしそしてさらに  
実施例2のオルガノポリシロキサン(c) 0.5部、メ  
チルブチノール0.1部および実施例2の白金触媒  
0.15部を混合した。その結果SiH/SiViの  
比率5.7および9.5ppm白金の触媒濃度となつた。  
この組成物を上記のように試験した結果高い粘着  
性、7.7kg/mの接着強度、および少なくとも6  
時間の保持時間を有することが判明した。

実施例 7

実施例6の樹脂コポリマーとポリジメチルシロ 15

28

キサンとの混合物を十分な量のトルエン溶液のビス(トリ-n-ブチルホスフィン)ジクロロμ-  
μ-ジクロロジプラチナ(II)を混合すると混合物中  
に約8ppm白金が与えられそして得られた混合物  
を実施例6のようにして脱揮発分処理すると粘稠  
な不硬化性組成物が得られる。この混合物は溶解  
させそして2ミルのアルミニウム箔に厚味約3.5  
ミルの層として適用することが可能である。実施  
例2のオルガノポリシロキサン(c)を層の上に吹き  
つけて層中の各ビニル基に対し4珪素結合水素原  
子を供給するようになしそしてこの混合物を  
150℃で10分間加熱すると層は高粘着性で  
良接着性および高強度において優れた耐クリープ  
性を有するPSAを生じる。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)